SGI Statens geotekniska institut

Förädling av biokol för en effektivare användning som jordförbättrare i urban förorenad mark

Resultat och slutsatser från laboratorieförsök

Anja Enell, Charlotta Tiberg, Maria Larsson och Dan Berggren Kleja



Uppdragsgivare: Pamoja Cleantech AB

2019-09-06

Arbetet är utfört i samarbete med Pamoja Cleantech AB och NSR AB inom det strategiska innovationsprogrammet BioInnovation som är en gemensam satsning av Vinnova, Formas och Energimyndigheten

VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM



Uppdragsledare: Anja Enell

Granskare: Charlotta Tiberg / Anja Enell

Handläggare: Anja Enell*, Charlotta Tiberg*, Maria Larsson** och Dan Berggren Kleja*

*SGI
**Örebro universitet

Diarienr: 1810-0604

Uppdragsnr: 18188

Hänvisa till detta dokument på följande sätt:

Enell, Tiberg, Larsson och Berggren Kleja 2019, *Förädling av biokol för en effektivare användning som jordförbättrare i urban förorenad mark*, *Resultat och slutsatser från laboratorieförsök*, Statens geotekniska institut, SGI, Linköping, 2019-09-06.

Foto på omslag: Anja Enell, SGI

Förord

I denna rapport redovisas resultat och slutsatser från den laborativa delen av Vinnova FoU-projektet ”2018-04005 Förädling av biokol för en effektivare användning som jordförbättrare i urban förorenad mark”. Mål och syfte med uppdraget som helhet finns beskrivet i ”Ansökan till Hypotesprövning steg 1 – 2018”.

Studien har utförts som två parallella laborativa delar, där den ena har undersökt fastläggning av metaller till förädlade, respektive obehandlade biokol, medan den andra har fokuserat på fastläggning av organiska miljögifter (polycykliska aromatiska kolväten, PAH) till samma produkter.

Anja Enell (SGI) har ansvarat för PAH-studien, Dan Berggren Kleja (SGI) för metallstudien, och Charlotta Tiberg (SGI) för den geokemiska modelleringen (som är en del av utvärderingen av metallstudien). Maria Larsson (Institutionen för natur och teknik, Örebro universitet) har ansvarat för utförandet av PAH analyser och bistått med utvärdering. Provberedningar har utförts av SGI Miljölaboratorium. De kemiska analyserna för karakterisering av biokol, jordar och lakvatten med avseende på metaller, har utförts av ackrediterade laboratorier (SGI Miljölaboratorium, Eurofins och ALS Scandinavia).

Granskning av de delar av rapporten som rör fastläggning av metaller och geokemisk modellering har gjorts av Anja Enell medan de delar som rör fastläggning av PAH har granskats av Charlotta Tiberg.

Anja Enell	Charlotta Tiberg
Uppdragsledare	Granskare

Innehållsförteckning

Sammanfattning **6**

1. Introduktion **8**
1.1 Bakgrund 8
1.2 Syfte och omfattning 8

2. Teori **9**
2.1 Fastläggning metaller 9
2.2 Fastläggning PAH 10

3. Material och metoder **12**
3.1 Biokol 12
3.2 Förorenade jordar 15
3.3 Jord-biokolsinblandningar 16
3.4 Tester - fastläggning metaller 16
3.5 Tester - fastläggning PAH 18

4. Resultat och diskussion **20**
4.1 Geokemisk modellering av metallösligheten 20
4.2 Utlakning av metaller från jord behandlad med biokol 21
4.3 Metallbindning till biokol (utan jord) 22
4.4 Utlakning av PAH från jord behandlad med biokol 24

5. Slutsatser **29**
5.1 Metaller 29
5.2 PAH 30

Referenser **31**

Bilagor

Bilaga 1. EBC-analyser

Bilaga 2. Metodbeskrivningar

Bilaga 2. Indata till den geokemiska modellen

Sammanfattning

Syftet med denna studie var att undersöka om förädlat biokol har bättre förmåga att binda miljögifter jämfört med obehandlat biokol.

Tre förädlade biokol, som genomgått mekanisk efterbehandling med inblandning av annat material (i 1:1 förhållande) har ingått i studien:

1) biokol (av träflis) med inblandning av en naturlig lera
2) biokol (av träflis) med inblandning av en järnoxidprodukt
3) biokol (av kornskal) med inblandning av gräset miscanthus

En tillsats på 3% (viktsprocent) av varje biokol blandades till en metallförorenad jord (förorenad med koppar, bly, nickel och zink) och till en jord förorenad med polycykliska aromatiska kolväten (PAH).

Fastläggningsförmågan hos de förädlade biokolen och de oförädlade undersöktes med pH-beroende laktest för metaller och med laktest med passiv provtagning för PAH genom att blanda de obehandlade biokolen och de förädlade varianterna med förorenad jord och vatten i en slurry. Laktestresultaten för metaller kompletterades vid utvärderingen med en geokemisk modellering av den obehandlade jorden.

Fastläggning av metaller till obehandlat biokol gjort av träflis, samt de två förädlade varianterna med lera och järnoxid undersöktes också genom att blanda biokolen med rena lösningar av Cu, Pb, och Zn. Samtliga biokol karakteriseras också med avseende på yta, pH, textur, innehåll av föroreningar, organiskt och oorganiskt material.

Resultat: Ingen ökad fastläggningskapacitet för metaller kunde påvisas hos något av de förädlade biokolen. Lösligheten av samtliga studerade metaller var oförändrad eller ökade då jord behandlades med de förädlade biokolen i relation till behandling med de oförädlade. En tillsats av 3% biokol förädlat med miscanthus sänkte pH i lakvattnet (ca 0,4 pH-enheter), vilket resulterade i en ökning i löslighet av koppar, bly, nickel och zink med 2,3, 2,5, 2,6 respektive 3,5 gånger i jämförelse med behandling med det oförädlat biokolet (baserat på kornskal).

Förädling av träflisbaserat biokol, genom tillsats av lera eller järnoxid, under mekaniska efterbehandlingsprocesser, höjde avsevärt biokolets förmåga att binda organiska miljögifter. Förmågan att fastlägga PAH ökade upp till ca 4 gånger för de studerade ämnena då biokolet förädlats med lera och upp till 6 gånger då biokolet förädlats med järnoxid.

Inblandning av miscanthus till kornskalsbaserat biokol (med samma mekaniska bearbetning som för järnoxid-biokolet) resulterade inte i några förbättrade fastläggningsegenskaper, utan försämrade fastläggningen av PAH med låg- och medelmolekylvikt, samt ökade risken för spridning av högmolekylära PAH då mer än dubbelt så höga koncentrationer av löst organiskt kol kunde laka ut.

Slutsatser: Vi drar slutsatsen att förädling av biokol med lera eller järnoxid skulle kunna skapa en produkt som är mer kraftfull för efterbehandling av jord som förorenats med PAH, men har ingen direkt effekt på metaller.

Vidare rekommenderas inte förädling av biokol med miscanthus då denna produkt kan öka utlakningen av metall vid inblandning till jord samt har en sämre effekt på fastläggningen av PAH jämfört med om behandlingen av jorden görs med oförädlat biokol.

1. Introduktion

1.1 Bakgrund

Det finns i Sverige över 80 000 potentiellt förorenade områden, varav flera är i behov av sanering. Den vanligaste saneringsmetoden är idag gräv/schaktsanering med deponering av stora volymer förorenade jordmassor till följd. Exploatering och byggnation i städer ger också årligen upphov till hundratusentals ton jordmassor som i många fall blir klassade som avfall om massorna grävs upp och inte kan användas på platsen för grävningen inom rimlig tidsrymd (Naturvårdsverket, 2016). I många fall måste den bortschaktade jorden också ersättas med rena massor till ytterligare miljö- och samhällsekonomiska kostnader. Jord är en värdefull och begränsad resurs med mycket låg återbildningstakt som måste hanteras på ett hållbart sätt (McBratney et al., 2014). Med detta i åtanke är det ytterst viktigt att hitta effektiva och miljömässigt hållbara behandlingstekniker som med fördel kan ske på plats (in-situ).

En sådan teknik skulle kunna vara behandling med biokol. Biokol blandas då in i jorden. Biokol har potential som fastläggningsmaterial för både organiska och oorganiska miljögifter, samtidigt som det kan ha positiva effekter på jordens kvalitet och förbättra markens bördighet. Biokol är relativt billigt att framställa i relation till andra sorptionsmaterial som kan användas för sanering av förorenad jord och förorenat vatten, så som t ex aktivt kol, men är jämförelsevis inte lika kraftfullt (d v s har lägre fastläggningspotential). För behandling av förorenade massor krävs därför troligen relativt stora volymer/mängder för att erhålla ett fullgott resultat. Om biokolet kan modifieras så att fastläggningskapaciteten ökar skulle en effektivare behandling och jordförbättring uppnås.

1.2 Syfte och omfattning

Syftet med denna studie har varit att undersöka om biokol som förädlats, genom mekaniska efterbehandlingsprocesser med inblandning av andra material, har en bättre förmåga att binda miljögifter jämfört med obehandlat biokol.

Utgångspunkten var att studera effekten på förorenad jord med måttliga till höga halter av både metaller och polycykliska aromatiska kolväten (PAH). Vid tidpunkten för start av studien fanns dock ingen sådan jord tillgänglig. Därför valdes istället två olika jordar; en förorenad med koppar (Cu), bly (Pb), nickel (Ni) och zink (Zn) och en annan förorenad med PAH.

Tre modifierade/förädlade biokol, som genomgått mekanisk efterbehandling med inblandning av annat material (i 1:1 förhållande) har ingått i studien:

1) biokol (av träflis) med inblandning av en naturlig lera
2) biokol (av träflis) med inblandning av en järnoxidprodukt
3) biokol (av kornskal) med inblandning av gräset miscanthus

Fastläggningsförmågan hos de förädlade produkterna och de obehandlade biokolen har undersökts med pH-beroende laktest för metaller och med laktest med passiv provtagning för 16 PAH genom att blanda de obehandlade biokolen och de förädlade varianterna med förorenad jord och vatten i en slurry. Laktestresultaten för metaller kompletterades vid utvärderingen med en geokemisk modellering av den obehandlade jorden.

Fastläggning av metaller till obehandlat biokol gjort av träflis, samt de två förädlade varianterna med lera och järnoxid undersöktes också genom att blanda biokolen med rena lösningar av Cu, Pb, och Zn.

Samtliga biokol karakteriseras också med avseende på yta, pH, textur, innehåll av föroreningar, organiskt och oorganiskt material.

2. Teori

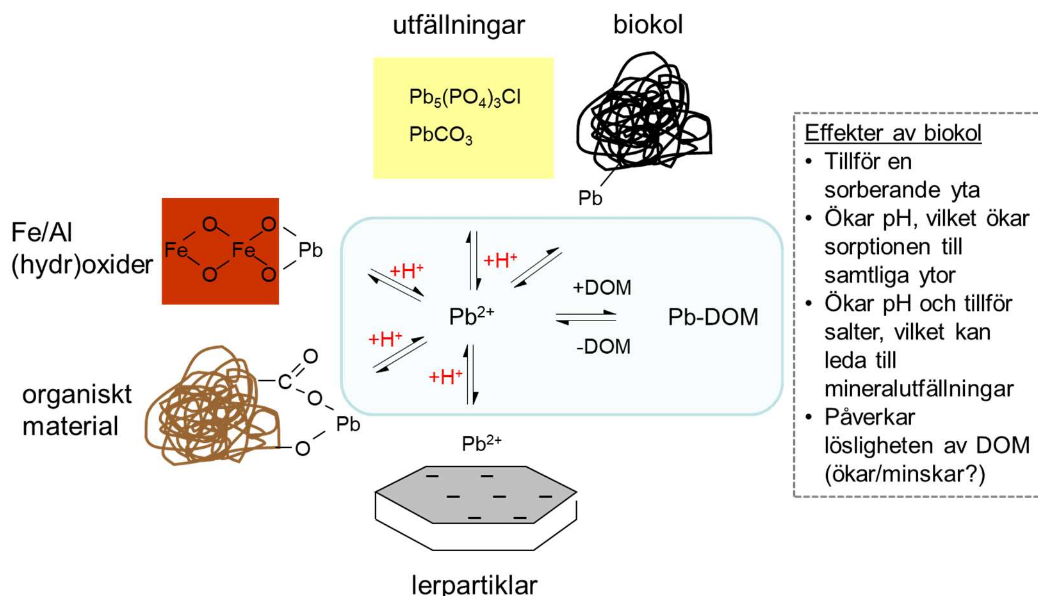
2.1 Fastläggning metaller

Metallers löslighet i en jord regleras av en rad olika reaktioner (Figur 2.1). Vilka som är viktigast varierar beroende på vilken typ av jord man har. För tungmetaller som Pb, Cu och Zn spelar i regel inbindning till ytor hos organiskt material och järn- och aluminium(hydr)oxider störst roll. Vid höga pH-värden (>8) och vid höga halter av fosfat och klorid kan mineralutfällningar av hydroxider, karbonater och blandutfällningar av fosfater och klorider vara viktiga. Såväl inbindning till organiskt material och järn- och aluminium(hydr)oxider som utfällning av mineraler är pH-beroende, där lösligheten ökar med sjunkande pH. Ett lågt pH innebär en hög koncentration av vätejoner som kan konkurrera om bindningsställen på det organiska materialet och på järn- och aluminium(hydr)oxidytorna.

Vilka mekanismer som styr inbindningen av metaller till biokol är inte helt klarlagt, men i princip är det samma mekanismer som styr löslighetsregleringen i en jord. Även i biokolet finns det funktionella grupper som kan binda metaller. Tillförsel av biokol ökar således antalet funktionella grupper till vilka fastläggning kan ske, vilket minskar metallernas löslighet. Biokolet är i regel alkaliskt på grund av att det innehåller lättlösliga karbonater och oxider, vilket kan höja pH i jorden och därmed gynnar inbindningen av metaller. Kombinationen av ett högt pH och en hög salthalt kan dessutom i vissa fall gynna utfällningen av mineralfaser. Hur inblandning av biokol i en jord kan påverka metallösligheten sammanfattas i Figur 2.1.

En litteraturgenomgång gav vid handen att ett optimalt biokol för metallinbindning bör ha följande egenskaper (Gustafsson och Nilsson, 2019):

- hög askhalt (ger högt pH)
- stora specifika yta (BET)
- högt innehåll av funktionella grupper (högt O/C)



Figur 2.1 Möjliga reaktioner i en mark med tillsatta biokol exemplifierat med bly (Pb). Samtliga reaktioner är pH-beroende, vilket indikeras av en rödmarkerad vätejon (H+).

2.2 Fastläggning PAH

PAH är samlingsnamnet på en stor grupp ämnen. I Sverige har vi valt att ha riktvärden för förorenad mark för tre undergrupper av PAH; PAH-L (PAH med låg molekylvikt), PAH-M (PAH med medelhög molekylvikt) och PAH-H (PAH med hög molekylvikt), Tabell 2.1). De tre grupperna skiljer sig åt vad gäller fysikalisk-kemiska egenskaper och toxicitet. Till exempel minskar vattenlöslighet och flyktighet med ökad molekylvikt. Det betyder också att ämnenas fettlöslighet ökar med molekylvikten. Egenskaperna skiljer även inom de tre grupperna, men i mindre grad.

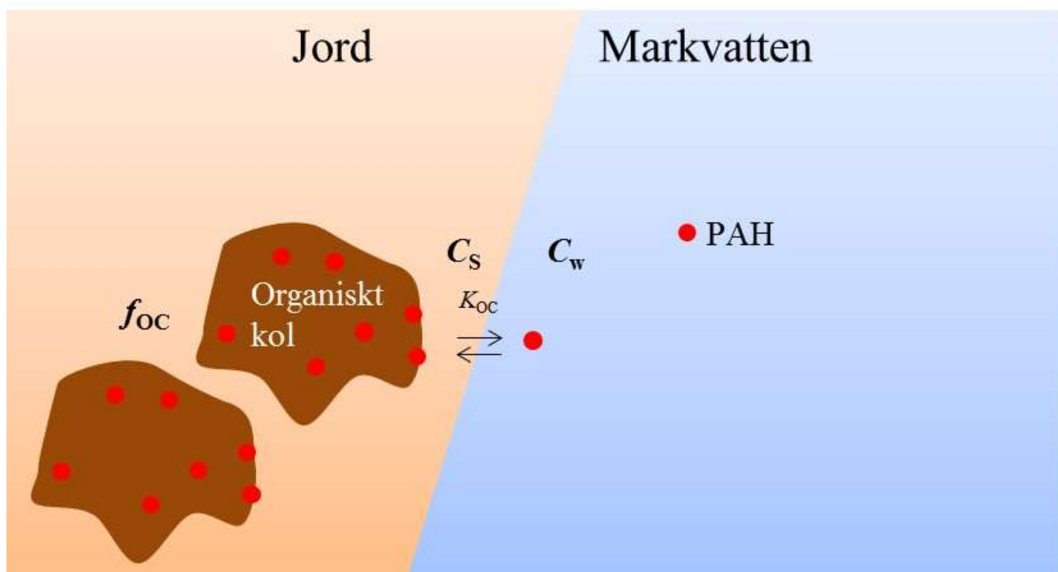
Tabell 2.1 Indelning av PAH efter molekylvikt samt förkortningar.

Grupp	PAH-L	PAH-M	PAH-H
Egenskaper	Relativt flyktiga och lösliga i vatten	→	Ej flyktiga och mycket svårlösliga i vatten
PAH	Naftalen (NAP) Acenaften (ACE) Acenaftylen (ACEY)	Fluoren (FLU) Fenantren (PHE) Antracen (ANT) Fluoranten (FLUA) Pyren (PYR)	Benso[a]antracen (BAA) Krysen (CHR) Benso[b]fluoranten (BBF) Benso[k]fluoranten (BKF) Benso[a]pyren (BAP) Dibens[ah]antracen (DAH) Benso[ghi]perylen (BGP) Indeno[123-cd]pyren (IND)

Eftersom PAH är opolära hydrofobiska organiska ämnen är de relativt svårlösliga i vatten, och enligt principen ”lika löser lika” vill de helst fördela sig till en organisk fas (Figur 2.2). Därför kan fastläggningen av PAH i jord beskrivas med en fördelningskoefficient för organiskt kol (K_{OC}). Koefficienten är platsspecifik och beskriver i vilken utsträckning föroreningen fördelar sig mellan markens vattenfas och jordens innehåll av organiskt kol då systemet är i jämvikt:

$$K_{OC} = \frac{C_S}{(C_{w,fritt\ löst} * f_{OC})} \quad \text{(Ekv. 1)}$$

C_S i Ekvation 1 är koncentrationen av PAH i jord (där *s* står för soil, och enheten är mg PAH/kg_{jord}). $C_{w,fritt\ löst}$ är koncentrationen av fritt löst PAH i vattnet som är i jämvikt med jorden (där *w* står för water och enheten är mg PAH/L) och f_{OC} är andelen organiskt kol i jorden (kg organiskt kol/kg jord). K_{OC} beror både på vilken PAH som ska beskrivas (ökar med ämnets hydrofobicitet och molekylvikt) och kvaliteten på det organiska materialet (t ex är K_{OC} för antropogent kol som sot högre än K_{OC} för naturligt organiskt kol som humus).



Figur 2.2 Fördelning av PAH till organiskt material (kol) i ett mark-vattensystem.

Den styrande mekanismen för fastläggning av PAH till biokol som tillsätts en jord bör därför vara masstransport från porvattnet till biokolet och vid jämvikt bör Ekvation 1 kunna användas för att beskriva fördelningen av PAH. Andelen organiskt kol beräknas då utifrån den totala halten organiskt kol i jorden (det vill säga summan av mängden organiskt kol i den förorenade jorden och mängden tillsatt organiskt kol genom biokolsbehandlingen).

Om biokolet har en stor yta får det en stor/hög förmåga att fastlägga PAH. Antalet sorptionsplatser/g (BET-yta/g) ökar teoretiskt med minskad partikelstorlek på kolet och med

ökande innehåll av mikroporer. Biokol med låg polaritet fastlägger också PAH bättre än biokol med hög polaritet (Oleszczuk et al., 2014), detta eftersom PAH är opolära hydrofoba ämnen. Förädlade varianter av biokol kan därför teoretiskt ha/få högre fastläggningskapacitet (högre K_{OC}-värden) än jord (eller ett oförädlat biokol).

Sammanfattningsvis bör biokolet ha följande egenskaper för att kunna fastlägga PAH:

- stor specifik yta (BET-yta)
- högt innehåll av mikroporer
- liten partikelstorlek
- låg polaritet
- många hydrofoba ytor

3. Material och metoder

3.1 Biokol

Egenskaper hos de två obehandlade och tre förädlade biokol som har undersökts redovisas i Bilaga 1. Följande olika förädlingar har studerats:

1. Efterbehandling av ett träflisbaserat biokol (från Carbonis, DE) genom inblandning av en naturlig lera i ett 1:1-förhållande. Inblandningen av leran skedde i en cyklon där biokolet och leran finfördelades, vilket avsåg att öka den reaktiva ytan.
2. Efterbehandling av samma träflisbaserade biokol som ovan genom inblandning av en järnoxidprodukt (från Höganäs AB), båda i ett 1:1-förhållande samt med inblandning av en liten andel (< 1 %) miscanthus (ett gräs). Inblandningen av järnoxid, i huvudsak magnetit, avsåg att tillföra en alternativ reaktiv yta, samtidigt som biokolet finfördelades genom inblandningen. Inblandningen skedde i en extruder vid ett högt tryck. Inblandningen av gräset miscanthus tillförde processen en liten del fukt som förångas och eventuellt kan påverka biokolets porositet.
3. Efterbehandling av ett biokol baserat på kornskal (från Fatzer Recycling) genom inblandning av miscanthus i förhållandet 1:1. Inblandningen skedde med samma extruder-process som beskrivs ovan, det vill säga under ett högt tryck där fukten från miscanthus ombildas till ånga som teoretiskt skulle kunna ”blåsa rent” porer hos biokolet och skapa ett ”fluffigare” biokol med en större yta och betydligt mindre partikelstorlek.

3.1.1 Provberedning

De obehandlade biokolen (2B och 3A) och de förädlade biokolen (2B+lera, 2B+järnoxid och 3A+miscanthus) siktades genom en 4 mm sikt och homogeniserades väl innan proverna (fraktionen <4 mm) delades ned i representativa delprover för påföljande tester och analyser.

De förädlade biokolen 2B+lera och 2B+järnoxid var mycket finpartikulära och 100 % av proverna var < 4 mm.

Provet 3A+miscanthus innehöll däremot en finpartikulär fraktion (bestående av biokol och små fibrer av miscanthus) och en fraktion bestående av större miscanthusfibrer (> 4 mm). Andel bortsorterat för detta prov, det vill säga fraktionen > 4 mm, var 23,5 %. Om vi antar att den bortsorterade fraktionen till nära 100 % bestod av miscanthus-fibrer var förhållandet i de analyserade proverna ca 65 % biokol och 35% miscanthus.

3.1.2 Karakterisering

Grundläggande karakterisering genomfördes enligt de metoder som föreskrivs av European Biochar Certificate (EBC, 2012). Resultat från dessa analyser finns sammanställda i Tabell 3.1 och redovisas i sin helhet i Bilaga 1.

Det kan noteras att halten Pb i det obehandlade träflisbiokolet 2B var högt (över gränsvärden för certifiering enligt EBC), medan de båda förädlade varianterna av detta kol innehöll låga halter Pb (lägre än gränsvärden). Vi har endast undersökt enkelprov av samtliga biokol och kan därför inte avgöra om t ex heterogenitet kan vara orsaken till skillnaden.

Tabell 3.1 Grundläggande karakterisering enligt EBC (EBC, 2012). Röda värden i kursiv stil indikerar halt över tröskelvärde för ”premium grade”; röda värden i fetstil indikerar halt över tröskelvärde för ”basic grade” som gäller för EBC certifiering.

Provnamn	**Enhet**	**2B**	**2B + lera**	**2B + järnoxid**	**3A**	**3A + miscanthus**
Producent		Carbonis			Fatzer Recycling	
Råmaterial		Träflis	2B och lera (1:1)	2B och järnoxid (1:1)	Kornskal	3A och Miscanthus (1:1)
Pyrolystemperatur	°C	600	-	-	Ca 600	-
Process		Pyreg P500	Efterbehandling m. lera i cyklon	Efterbehandling m. järnoxid i extruder	Pyreg P500	Efterbehandling m. miscanthus i extruder
Testad fraktion		<4mm (84,7%)	<4mm (100%)	<4mm (100%)	<4mm (96,2%)	<4mm (76,5%)
Specifik yta, BET	(m^2/g)	60 *	109*	58*	45*	4,6
O/C kvot (molar)	(ts)	0,059	0,048	0,019	0,083	0,619
Askinnehåll (550°C)	% (v/v, ts)	18,2	68,6	61,8	21,2	5,7
pH i CaCl2		8,6	8,3	8,1	8,5	6,2
Karbonat-CO2	% (v/v, ts)	2,9	1,2	0,7	3,4	1,1
TOC	% (v/v, ts)	75,1	29,7	34,9	67,9	48,1
Arsenik (As)	mg/kg (ts)	3,3	1,3	<0,8	<0,8	<0,8
Bly (Pb)	mg/kg (ts)	**522**	20	<2	<2	<2
Kadmium (Cd)	mg/kg (ts)	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Kopper (Cu)	mg/kg (ts)	16	29	8	15	7
Nickel (Ni)	mg/kg (ts)	28	26	**68**	8	*47*
Kvicksilver (Hg)	mg/kg (ts)	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Zink (Zn)	mg/kg (ts)	271	224	38	153	36
Krom (Cr)	mg/kg (ts)	18	39	23	13	101
Bor (B)	mg/kg (ts)	51	28	7	38	13
Mangan (Mn)	mg/kg (ts)	758	741	241	243	178
Sum 16EPA-PAH	mg/kg (ts)	0,6	2,4	**7,0**	0,1	0,3

*negativa C-värden, BET underskattat (se Bilaga 1). C-värden är ett kvalitativt mått för porvolymfördelning. Ett negativt C-värde är en indikation på en hög andel av mikroporer, vars yta inte går att mäta på ett tillförlitligt/tillräckligt sätt med den valda metoden.

3.2 Förorenade jordar

Två jordar användes till lakförsöken med biokol; en som huvudsakligen var förorenad av metaller och en med höga halter av PAH. Metall-jorden provtogs av NSR AB (Nordvästra Skånes Renhållning AB) från en förorenad mark i Helsingborg som fungerade som deponi på 60-talet. PAH-jorden tillhandahölls från Rang-Sells Häradsudden och kommer ursprungligen från en gasverkstomt i Norrköping.

Jordarna siktades (<2 mm) och homogeniserades väl. Därefter skedde neddelning till delprover för påföljande tester. Jordprover skickades till Eurofins för analys av totalhalter Cu, Pb, Ni och Zn, (EN-ISO 11885:2009 / SS 028311), halter totalt organiskt kol (TOC), totalt oorganiskt kol (TIC) (SS-EN 13137:2001), pH (SS-EN 15933:2012) och textur (SS-ISO 11 277). Analys av PAH (16 ämnen) på metall-jorden utfördes av ALS Scandinavia (SS EN ISO 18287:2008 utg. 1 mod. och intern instruktion TKI38) och för PAH-jorden utförde Örebro universitet PAH-analyserna (Bilaga 2). Analysresultaten redovisas i Tabell 3.2.

Tabell 3.2 Karakterisering av de två förorenade jordarna.

Parameter	Enhet	PAH-jord	Metall-jord
pH	pH-enheter	8,3	7,8
Torrsubstans (ts)	%	87,1	82,2
TIC	% ts	0,3	0,4
TOC	% ts	5,2	3,1
Textur (mm):			
Sand (0.063 - 2)		66%	61%
Silt (0.002 - 0.063)		19%	31%
Lera (<0,002)		15%	8,0%
Föroreningar:			
Cu	mg/kg ts	100	2200
Pb	mg/kg ts	110	490
Ni		17	49
Zn	mg/kg ts	150	3000
PAH-L	mg/kg ts	8,4 ± 1,2 [(a)]	0,95
PAH-M	mg/kg ts	99 ± 5,9 [(a)]	7,0
PAH-H	mg/kg ts	94 ± 4,6 [(a)]	7,0

[(a)]Medel och standardavvikelse av n=3.

3.3 Jord-biokolsinblandningar

Delprover från de båda provberedda förorenade jordarna (homogeniserade, < 2 mm fraktionen) blandades med 2,9 % (v/v, ts) av respektive biokol (< 4 mm fraktionen). Halten TOC i blandningarna (Tabell 3.3) beräknades utifrån halter av organiskt kol i jordarna och organisk halt (och mängd) i/av de tillsatta kolen.

Tabell 3.3 Totalt organiskt kol, TOC, (% ts.) och pH i jord-biokolsblandningar. TOC är beräknade värden utifrån uppmätta halter i biokol (Tabell 3.1) och jord (Tabell 3.2).

Biokol i blandning med:	**TOC (%)**		**pH (pH-enheter)**	
	PAH-jord	Metall-jord	PAH-jord[a]	Metall-jord[b]
Obehandlad jord	5,2	3,1	8,3	7,62
2B	7,2	5,2	7,9	7,69
2B+lera	5,9	3,9	7,9	7,67
2B+järnoxid	6,1	4,0	7,8	7,57[c]
3A	7,0	5,0	7,9	7,63
3A+miscanthus	6,4	4,4	8,0	7,24

[a]resultat från Eurofins pH-analys (SS-EN 15933:2012) med mätosäkerheten 0,2; [b] blandningens egen-pH uppmätt vid lakförsök (utan tillsats av syra); [c] medelvärde av pH-resultat från duplikat av lakförsök.

3.4 Tester - fastläggning metaller

Två olika typer av experiment genomfördes, ett där effekten av en biokolsinblandning i en metallförorenad jord undersöktes och ett där metallösligheten studerades i system med enbart biokol och en känd mängd tillsatt metall (Cu, Pb och Zn). För att få en bild av de styrande mekanismerna för lösligheten av metallerna i referensjorden (metall-jorden utan biokol) användes också en geokemisk modell.

3.4.1 Laktest av förorenad jord behandlad med biokol

Lösligheten av Cu, Pb, Ni och Zn från metalljordprover som blandats med de olika biokolen undersöktes med ett pH-statiskt laktest. Jord utan biokol och med biokolsinblandning lagrades ca 4-5 dagar innan försöken startades. Lagring skedde vid 4 ºC.

Den pH-beroende lösligheten av metallerna undersöktes inom ett pH-intervall på 3 till jordens/jord-biokolsblandningens naturliga pH (pH ca 7,5). I samtliga försök användes 120 mL centrifugrör av polypropylen. För varje prov bereddes sex centrifugrör genom att tillföra varierande koncentrationer av HNO_3, samt 10 mmol L^{-1} $NaNO_3$ och MilliQ-vatten. Vidare tillfördes 6,12 g jord (5 g TS) till varje rör varefter 100 mL lösning tillfördes för att erhålla L/S-kvoten 20 L/kg. Alla provrör skakades i en ”end-over-end-shaker” i 5

dygn för att uppnå jämvikt varefter provrören centrifugerades i 20 minuter med hastigheten 2500 varv/minut. Därefter dekanterades provet och pH mättes i den ofiltrerade lösningen.

Lakvätskan från varje provrör filtrerades genom ett membranfilter (PALL Laboratory, Arcodisc Supor) med pordiametern 0,45 µm. Därefter filtrerades 15 mL av lösningen igen genom att centrifugeras genom ett ultrafilter (PALL Laboratory, Macrosep Advance) med pordiametern 10 kDa (molekyler med vikten 10 kDa går igenom filtret). Membranfiltret på 0,45 µm är ett standardfilter, medan ultrafiltret användes för att avlägsna mindre kolloidala partiklar som skulle kunna gå igenom ett membranfilter. Halten av anjoner, PO_4 och DOC analyserades på prov filtrerat genom membranfilter, medan halten metaller analyserades på vatten filtrerat genom ultrafilter. Provflaskorna för analys av katjoner surgjordes med 1 % HNO_3, varefter alla prover skickades till ALS Scandinavia AB.

3.4.2 Geokemisk modellering

För att få en bild av de styrande mekanismerna för lösligheten av Cu, Pb och Zn i referensjorden (jord utan biokol) använde vi en geokemisk modell. Med hjälp av modellen kan man också få en uppfattning om vilka fasta faser som betyder mest för inbindningen samt huruvida vår jord beter sig som en ”normal”, naturlig jord. I beräkningarna användes programvaran Visual MINTEQ, version 3.1 (fri programvara av Gustafsson (2013)). Modellen utgår från kemiska jämviktsreaktioner.

Modellen är en så kallad “multiytmodell” (multisurface eller assemblage model) (Groenenberg and Lofts, 2014) där flera olika delmodeller sätts upp. Modellen omfattar speciering i löst fas, samt sorption/desorption till Fe/Al-hydroxidytor (hydrous ferrous oxides, HFO) och organiskt material (solid organic matter, SOM) i den fasta fasen. Arbetsgången för denna typ av modellering finns mer grundläggande beskriven i Elert m fl. (2008).

I simuleringarna gjordes antaganden angående mängden reaktiva HFO-ytor, SOM och geokemiskt aktiv koncentration av Cu, Pb och Zn baserat på kemiska analyser (Tabell 3.4). Den geokemiskt aktiva koncentrationen av ett ämne är den andel av ämnet som kan delta i jämviktsreaktioner på kort sikt (Groenenberg and Lofts, 2014) och kan vara betydligt mindre än totalkoncentrationen. Vi uppskattade de geokemiskt aktiva koncentrationerna av Pb, Cu och Zn genom en extraktion med 0,1 M HNO_3 (Sjöstedt et al., 2018).

Två olika simuleringar gjordes med hjälp av modellen. Den ena omfattade enbart inbindning till SOM (utan oxid-ytor) och den andra till både SOM och HFO (det vill säga inklusive sorption till oxid-ytor).

Tabell 3.4 Sammanfattning av parametrar i den geokemiska modellen.

Parametrar i den geokemiska modellen	
Koncentrationer av olika ämnen	• Ca, Fe, K, Mg, Na, Al, Ba, Cd, Co, Mn, Ni, DOC, SO_4, Cl och F lades in som koncentrationer i lakvatten från pH-beroende lakförsök. • NO_3 som tillsatt koncentration i pH-beroende lakförsök. • För Cu, Pb och Zn användes den geokemiskt aktiva koncentrationen, uppskattad genom extraktion med 0,1 M HNO_3.

	• Geokemiskt aktiv koncentration Cu = 1203 mg/kg TS, Pb = 287 mg/kg TS och Zn = 2094 mg/kg TS. • Halten karbonat i vatten styrs av att lösningen antas vara i jämvikt med atmosfärens CO_2.
Sorption till Fe/Al-hydroxider	• Koncentrationen Al/Fe-(hydr)oxid (HFO, g L^{-1}) beräknades från halter oxala-textraherbart Al och Fe. • En molvikt på 89 g mol^{-1} användes för ferrihydrite och en molvikt på 78 g mol^{-1} för $Al(OH)_3$. • Summan av ferrihydrit och $Al(OH)_3$ parameteriserades som ferrihydrit då de har liknande sorptionsegenskaper och modell för lågkristallin $Al(OH)_3$ saknas. • CD-MUSIC modellen (Three Plane CD-MUSIC model, (Hiemstra and Van Riemsdijk, 2006, 1996) med ytladdningsparametrar för ferrihydrit (Tiberg et al., 2013) användes. • Oxalat-extraherbar Fe =20700 mg/kg TS och Al 2679 mg/kg TS. Vilket ger HFO = 2,04 g/L
Komplex med organiskt material (SHM)	• Stockholm humic model (SHM, (Gustafsson, 2001; Gustafsson and Van Schaik, 2003) användes för komplexering med organiskt material. • SOM (Solid organic matter): Koncentrationen 'aktiv' SOM, antogs utgöra 50 % av det organiska materialet (TOC) som i sin tur bestod av 50 vikt-% C. Det aktiva organiska materialet antogs bestå av 50 % humussyror (HA) och 50 % fulvosyror (FA). • TOC var 3,1 vikt-% vilket gav FA och HA 0,775 g/l. • DOM (Dissolved organic matter): Kvoten mellan 'aktiv' DOM och DOC i eluatet sattes till 2. DOM antogs bestå av 100 % FA. DOC-halter mättes i lakvatten (Tabell B1.1 i Bilaga 3).

3.4.3 Test av biokolens fastläggningsförmåga (utan jord)

För att undersöka fastläggningsförmågan hos själva biokolen utan inblandning av jord utfördes försök där biokolen blandades med en känd mängd metall (Cu, Pb och Zn) genom att tillsätta en metallsaltlösning. Detta experiment var ett extra försök (utöver vad som angivits i projektbeskrivningen) och utfördes endast på det obehandlade biokolet 2B och de två förädlade varianterna med lera och järnoxid.

Biokolen blandades med en lösning innehållande 0,02 mmol L^{-1} av metallerna Cu, Pb och Zn. Detta genomfördes genom att bereda en liter stamlösning med 2 mmol L^{-1} koppar(II)nitrathydrat ($Cu(NO_3)_2*3H_2O$), 2 mmol L^{-1} bly(II)nitrat ($Pb(NO_3)_2$) respektive 2 mmol L^{-1} zink(II)nitrathexahydrat ($Zn(NO_3)_2*6H_2O$). En mL av stamlösningen tillfördes sedan till varje provrör för att uppnå koncentrationen 0,02 mmol L^{-1}. I övrigt skedde beredningen, filtreringen och analysen på samma sätt som för jordbiokolsblandningarna. För att inga metaller skulle hinna fällas ut i stamlösningen bereddes och tillsattes den som sista steg i processen, varefter provrören direkt sattes i skakmaskin.

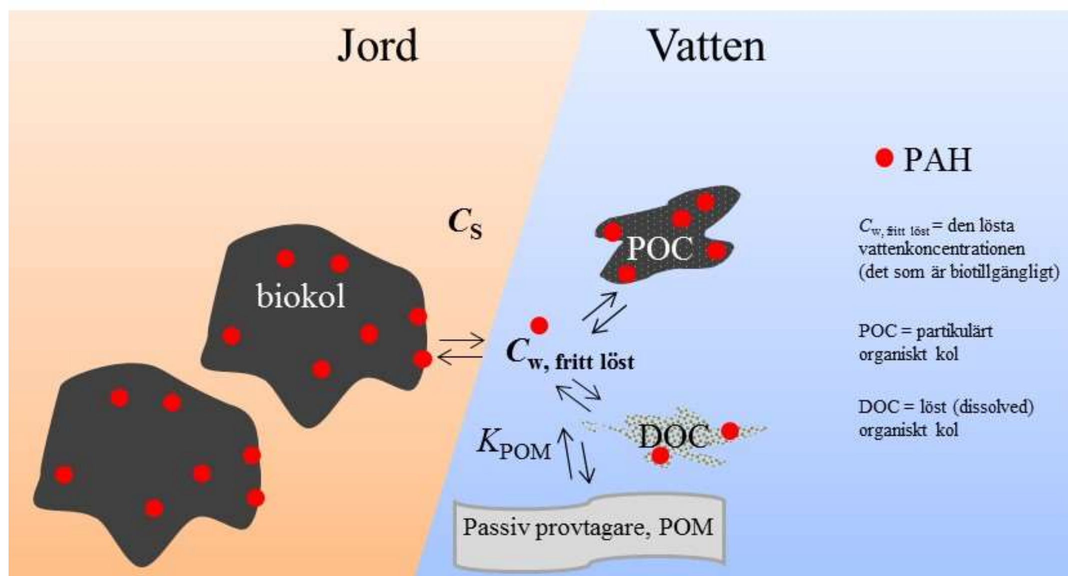
3.5 Tester - fastläggning PAH

Jorden utan biokol och jordar med inblandningar åldrades i två veckor innan de olika laktesterna startades. Samtliga tester utfördes i triplikat.

3.5.1 Laktest med passiv provtagning

Den fritt lösa koncentrationen, ($C_{w,\ fritt\ löst}$), av 16 PAH i lakvatten från PAH-förorenad jord och jord med biokolsinblandningar undersöktes med hjälp av POM-metoden (Arp et al., 2014; Josefsson et al., 2015). POM-metoden utförs som ett laktest (skaktest), men genom att använda en passiv provtagare, gjord av polyoxymetylen (POM), kan man mäta vad som är fritt löst i vattnet utan att få med bidrag från partiklar och löst organiskt kol, se Figur 3.1 och beskrivning i Enell *et al.*, (2016). Den fritt lösta koncentrationen har i flera studier visat sig korrelera med biotillgänglighet. Till exempel finns flera studier som visar på goda korrelationer mellan porvattenkoncentrationen av PAH och koncentrationen i maskar i åldrade förorenade jordar (Bergknut et al., 2007; Cachada et al., 2014; Gomez-Eyles et al., 2012; Jonker et al., 2007; van der Wal et al., 2004), varför det bedöms relevant att mäta just $C_{w,\ fritt\ löst}$. Laktest med POM-metoden och extraktion av PAH från POM-remsor och analys av PAH i extrakt utfördes av Örebro universitet (metodbeskrivning i Bilaga 2).

För att bedöma risk för spridning av PAH i förorenad jord som behandlats med biokol bör även hänsyn tas till den andel av föroreningen som fastläggs till löst organiskt kol (DOC) och partikulärt organiskt kol (POC) om dessa partiklar kan anses mobila i marken (Figur 3.1). För att få en uppskattning av om risken för spridning av PAH ökade eller minskade vid de olika biokolsinblandningarna mättes halten DOC i lakvatten från POM-lakförsök. Efter avslutat experiment centrifugerades, dekanterades och filtrerades (0,45µm cellulosamembranfilter) lakvattnet varpå DOC analyserades (EN 1484). Då skaktest kan överskatta andelen mobilt POC avstod vi från att försöka uppskatta denna halt.

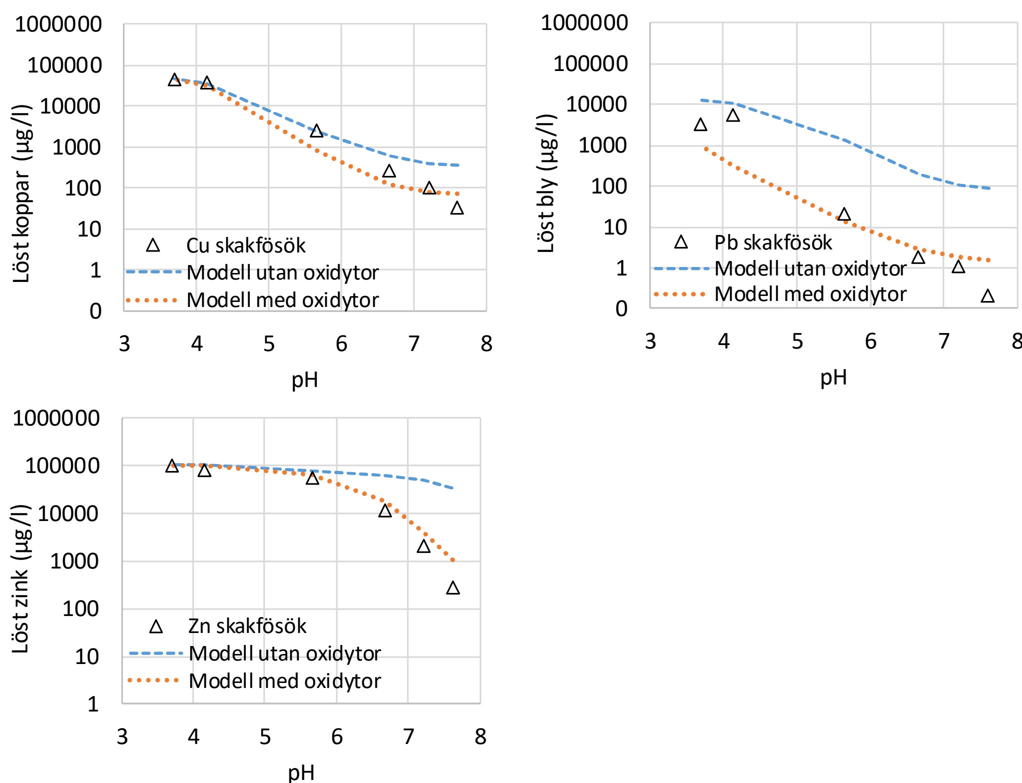


Figur 3.1 Principskiss för PAH-fördelning i POM-försök med biokolsbehandlad jord.

4. Resultat och diskussion

4.1 Geokemisk modellering av metallösligheten

Utvärdering av metallösligheten med hjälp av den geokemiska modellen Visual MINTEQ visade att jorden som användes i biokolsförsöket hade en mycket hög metallbindande förmåga. Som framgår av Figur 4.1 kunde vi beskriva lösligheten av samtliga tre metaller mycket bra med modellen om vi tog hänsyn till såväl det organiska materialets som järn- och aluminiumhydroxidernas metallbindande förmåga. Att modellen beskriver lösligheten väl indikerar att inbindning till dessa ytor reglerar halterna av metaller i lakvattnet i hela pH-intervallet och att upplösning/utfällning av mineralfaser/utfällningar som innehåller metallerna inte reglerar lösligheten. Halten organiskt material är någorlunda typiskt för urbana jordar, med en organisk kolhalt på 3%. I Naturvårdverkets riktvärdesmodell utgår man vid beräkningar av generella riktvärden för förorenade områden till exempel ifrån en typjord med 2% organiskt kol. Däremot är halten järnhydroxider i vår referensjord betydligt högre än vad som är normalt. Som jämförelse kan nämnas att de fyra svenska förorenade jordar som undersöktes av Sjöstedt m fl. (2018) hade järnhydroxidhalter som var 5-10 gånger lägre än den här studerade jorden. Slutsatsen är således att vår jord har en onormalt hög metallbindningsförmåga jämfört med typiska urbana jordar, vilket bidrar till att det är svårt att se effekter av en biokolsinblandning.

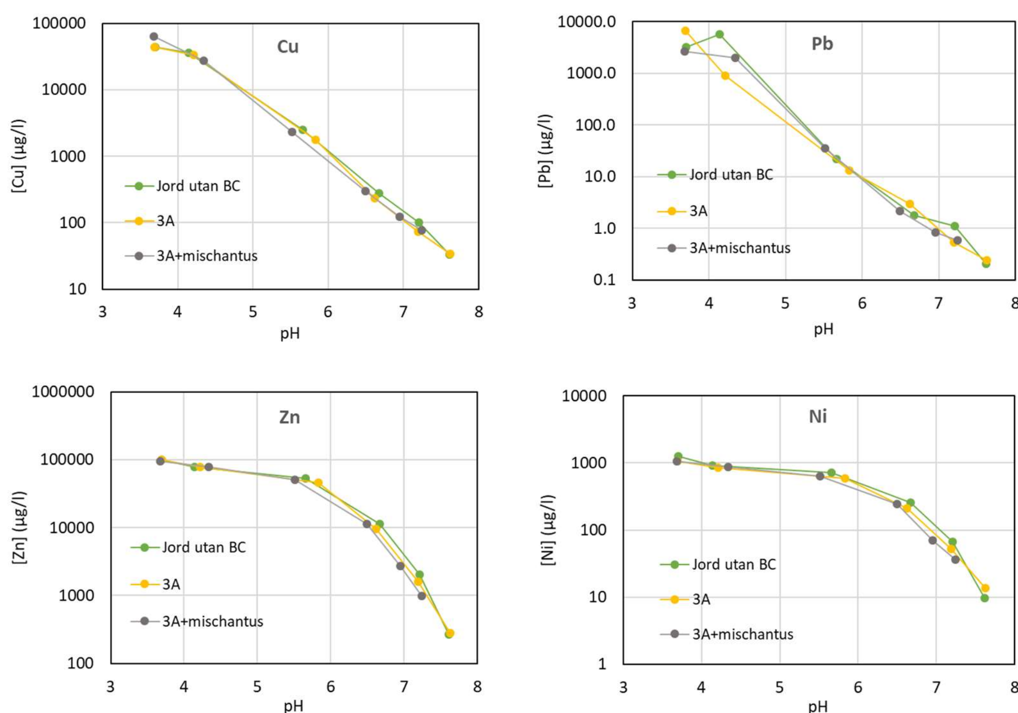


Figur 4.1 Resultat från simuleringar av lösligheten av Cu, Pb och Zn gjorda med den geokemiska modellen Visual MINTEQ jämfört med uppmätta koncentrationer av samma metaller i pH-beroende lakförsök på referensjorden.

4.2 Utlakning av metaller från jord behandlad med biokol

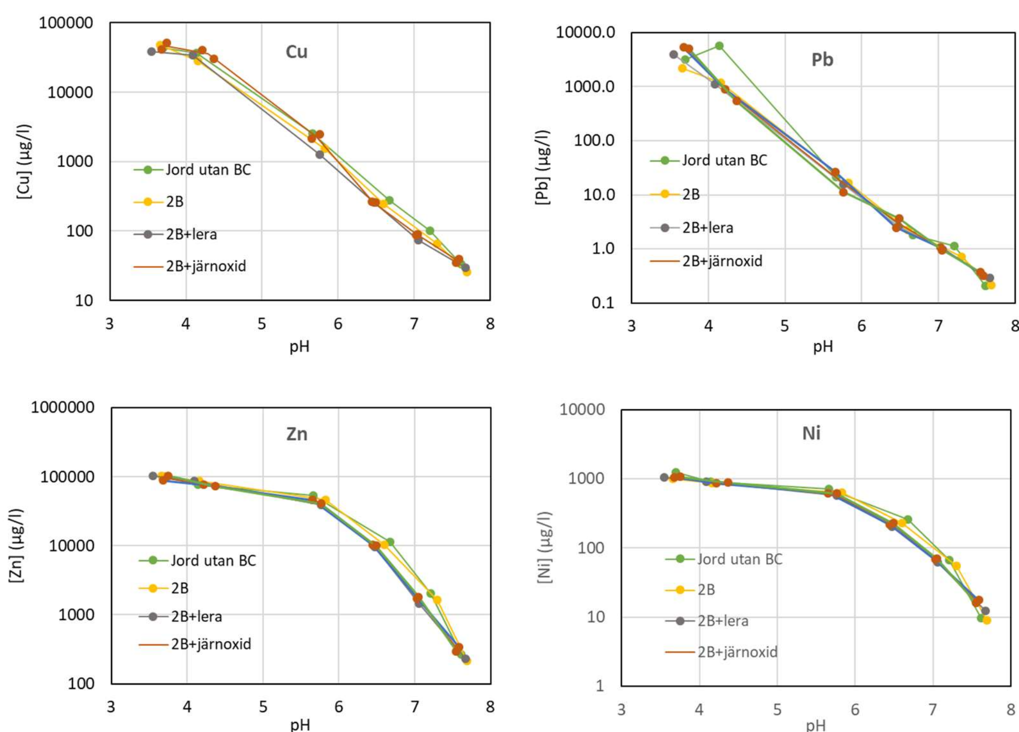
Som framgår av Figur 4.2 är lösligheten för samtliga metaller i jorden starkt pH-beroende, med en ökande löslighet med sjunkande pH, vilket stämmer väl överens med vad man kan förvänta sig i en normal jord där lösligheten regleras av en inbindning till ytor av organiskt material och/eller järn- och aluminiumhydroxidytor. Om man i en naturlig jord lyckas höja pH med hjälp av en biokolstillsats, kommer lösligheten således att minska, vilken är en önskvärd indirekt effekt av en biokolstillsats. Vår referensjord hade redan ett högt pH-värde i sig själv och inget av de testade biokolen, i tillsatser om 3%, hade någon pH-höjande effekt (Tabell 3.3).

Vad som också framgår av Figur 4.2 är att de ytor som tillförs med en biokolstillsats på 3 % inte nämnvärt påverkar metallernas löslighet om man jämför vid samma pH. Möjligtvis går det att skönja en viss effekt på lösligheten av Zn och Ni inom pH-intervallet 6-7. Behandlingen av det förädlade biokolet 3A med Miscanthus tycks inte ha påverkat bindningsförmågan hos själva materialet nämnvärt, men värt att notera är att en tillsats på 3% biokol förädlat med miscanthus gav ca 0,4 pH-enheter lägre pH jämfört med 3% tillsats av oförädlat biokol (Tabell 3.3 och Figur 4.2). Detta medförde ökad löslighet av Cu, Pb, Zn och Ni (koncentrationen ökade 2,3, 2,5, 3,5 och 2,6 gånger relativt koncentrationen i lakvatten från oförädlat biokol) och DOC (1,7 gånger).



Figur 4.2 Metallösligheten i försöket med biokol 3A och biokol 3A med miscanthus som en funktion av pH.

Förädlingen av biokol 2B med lera respektive järnoxid påverkade inte heller nämnvärt materialens fastläggningsegenskaper för metallerna (Figur 4.3).



Figur 4.3 Metallösligheten i försöket med biokol 2B och biokol 2B med lera respektive järnoxid som en funktion av pH. Försöket med prov 2B+järnoxid utfördes i duplikat och linjen går mellan medelvärden för båda dessa provserier.

Värt att notera är att den jord som användes i försöket med biokolen hade en ovanligt hög bindningsförmåga på grund av ett högt innehåll av reaktiva järn(hydr)oxider, vilket stöds av den geokemiska modelleringen. Eftersom den sammanlagda bindningsförmågan i en jord är lika med summan av samtliga ytors bindningsförmåga (vid frånvaro av mineralutfällningar), är det svårt att kvantifiera effekten av att ytterligare en reaktiv yta, till exempel i form av biokol, som tillförs jorden. Sannolikheten är därför stor att vi hade kunnat se en signifikant effekt av en tillsats av 3% biokol till en jord med lägre halt organiskt kol och en normal halt reaktiva järn(hydr)oxider.

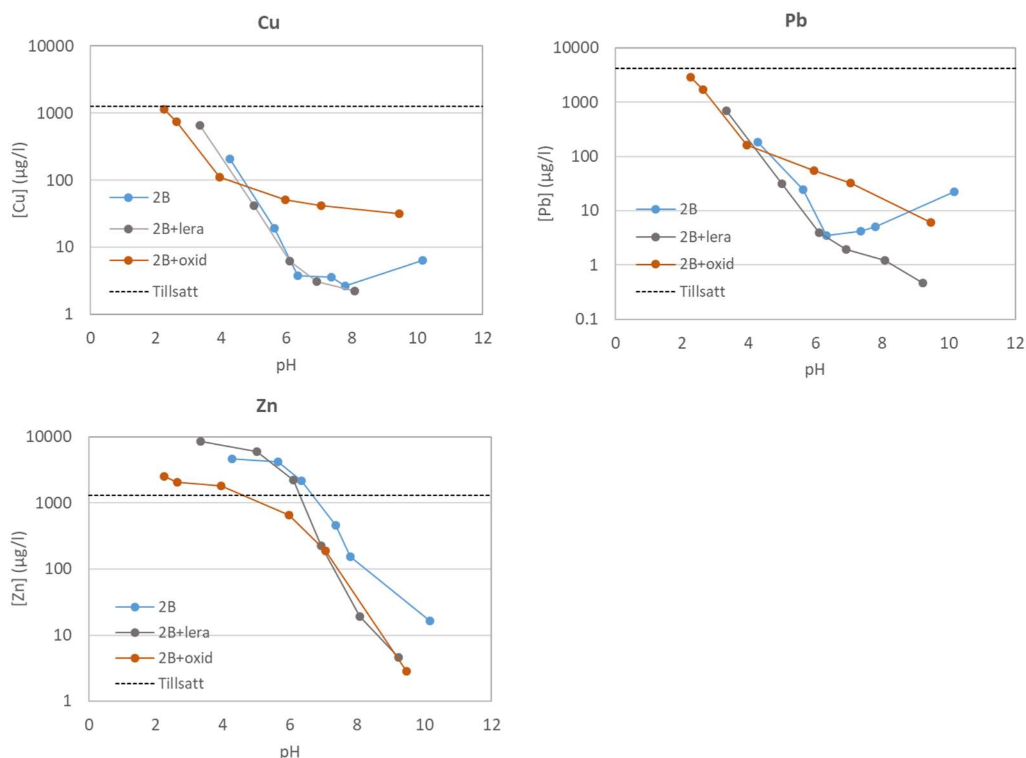
4.3 Metallbindning till biokol (utan jord)

För att bättre kunna undersöka hur de modifierade biokolen band metaller gjorde vi ett försök där 2 mmol/l av metallerna Cu, Pb och Zn tillsattes biokol 2B och de förädlade varianterna med ler och järnoxid. I övrigt genomfördes försöken på samma sätt som de med jord-biokolblandningarna.

Som framgår av Figur 4.4 liknar pH-beroendet det i den rena jorden, vilket styrker hypotesen att det är samma typ av funktionella grupper som står för inbindningen till biokolet som till jorden, sannolikt karboxyl- och/eller hydroxylgrupper. Det järnoxidmodifierade biokolet har klart sämre metallbindande egenskaper än det ursprungliga biokolet (Figur 4.4). Skillnaden ökar med ökande pH för Cu och Pb. Troligtvis beror detta främst på att

den järnoxidkomponent som tillsattes (magnetit) hade en lägre metallbindande förmåga än biokolskomponenten. Möjligtvis kan järnoxidkomponenten också ha interagerat med de metallbindande ytorna på biokolet och på så sätt blockerat de metallbindande funktionella grupperna.

Det lermodifierade biokolet tycks ha en viss potential att öka fastläggningen av Pb och Zn vid pH > 6, medan fastläggningen av Cu i alla fall inte försämras. En rimlig förklaring är att biokolet sönderdelas till ett pulver i processen, vilket ökar den reaktiva ytan. Rent generellt binder leror tungmetaller mycket svagare än organiskt material och järn- och aluminium(hydr)oxider, vilket gör att den ökande inbindningen av Pb och Zn till det lermodifierade biokolet sannolikt inte beror på en direkt inbindning till leran. Notera att Zn-koncentrationen vid låga pH-värden överskrider den tillsatta koncentrationen, något som är tydligast i försöket med det rena biokolet (2B) och lerbiokolet (2B+lera). Detta beror sannolikt på att såväl biokol 2B som leran innehåller en del Zn, vilket gör dessa resultat något svårtolkade, men skillnaden i löslighet vid pH >6 beror sannolikt på en förstärkt bindningsförmåga hos lerbiokolet.



Figur 4.4 Metallösligheten i försöket med ren biokol 2B och biokol 2B med lera respektive järnoxid som en funktion av pH. I försöket tillsattes 2 mmol/l av Cu, Pb eller Zn, vilket representeras av den streckade linjen.

4.4 Utlakning av PAH från jord behandlad med biokol

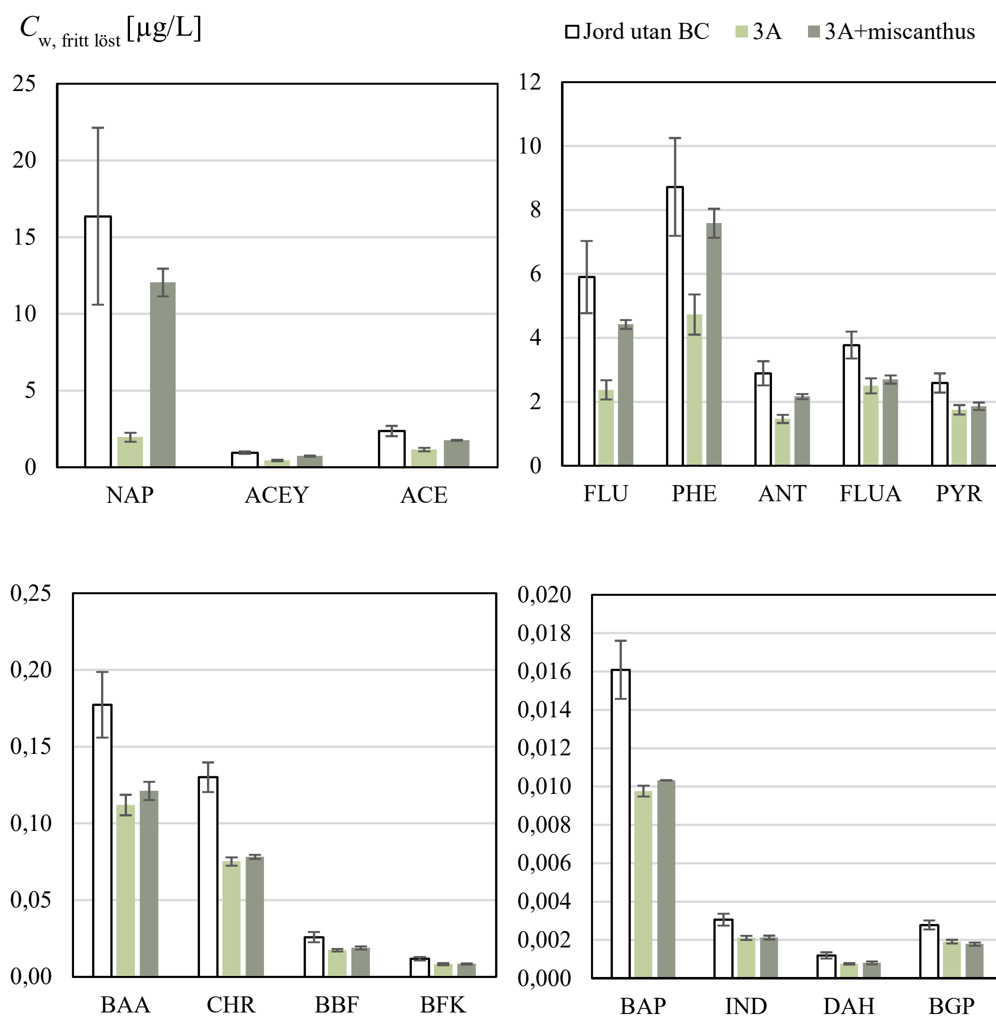
Koncentrationen av fritt löst PAH i lakvatten (mätt med POM) från jorden utan biokol och från inblandningarna med biokol visas i Figur 4.5 och Figur 4.6. Signifikant lägre utlakad koncentration av PAH erhölls för alla testade inblandningar med biokol (i relation till jord utan biokol), förutom för två PAH; NAP och PHE (förkortningar förklaras i Tabell 2.1), vid inblandning av 3A+miscanthus och för PHE vid inblandning av biokol 2B.

Noteras bör att rapporterade $C_{\text{w, fritt löst}}$ för PAH-L för samtliga prover kan vara underskattade, då analys av dessa ämnen hade en relativt låg återfinningsgrad (recovery rate); i genomsnitt 26 % för NAP och 46% för ACEY och ACE, vilket innebär att resultat för dessa ämnen är behäftade med osäkerhet och eventuellt kan vi ha underskattat utlakade koncentrationer.

4.4.1 Förädling med miscanthus

Förädlingen med miscanthus (Figur 4.5) resulterade inte i lägre utlakade koncentrationer i relation till inblandning av obehandlat biokol (3A). Istället uppmättes signifikant högre koncentrationer för NAP, ACEY, ACE, FLU, PHE och ANT. För övriga PAH var koncentrationen i lakvatten från 3A och 3A+miscanthus likvärdiga.

Skillnaden kan bero på en rad olika faktorer, så som att mängden biokol i systemet med inblandning av 3A var större än i systemet med 3A+miscanthus, att biokol i sig innehåller organiskt kol som har en mer aromatisk struktur och därmed bättre förmåga att fastlägga PAH än det kol som finns i miscanthus, och att den specifika ytan (BET) var större hos det obehandlade biokolet 3A än hos det förädlade (Tabell 3.1).



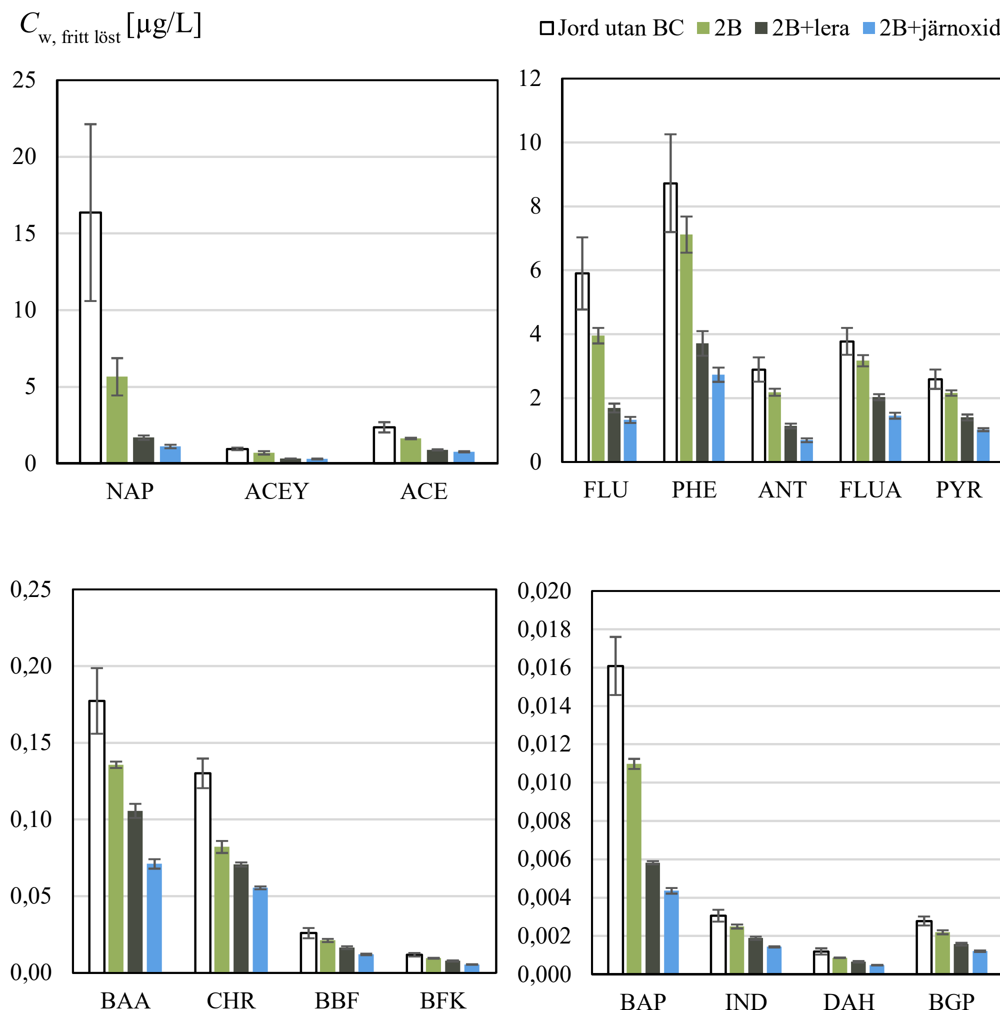
Figur 4.5 Koncentration av PAH (fritt löst) i lakvatten från obehandlad jord i jämförelse med lakförsöken med inblandning av biokol 3A och förädlat biokol 3A med miscanthus. Staplar i grafer är medelvärden (n=3), felstaplar är standardavvikelsen (n=3).

4.4.2 Förädling med lera och järnoxid

Förädlingen av biokol 2B med lera och järnoxid resulterade i signifikant lägre koncentrationer av samtliga PAH i lakvatten från dessa blandningar i relation till inblandning med obehandlat biokol (Figur 4.6). Både lera och järnoxid saknar teoretiskt goda fastläggningsegenskaper för PAH då dessa material i huvudsak består av en oorganisk mineralfas med låg halt av organiskt kol. Teoretiskt kan istället en ökad fastläggningsförmåga uppstå genom att förädlingsprocessen ger biokolet en större yta eller att nya och/eller befintliga ytor hos biokolet blir mer hydrofoba (vilket eventuellt skulle kunna ske genom högt tryck och temperatur).

BET-analysen visade på nästan en fördubbling av ytan hos ler-biokolet i relation till det obehandlade biokolet, medan ytan hos järnoxid-biokolet var oförändrad. Ytan hos alla dessa tre biokol bedöms dock vara underskattade (då C-värdet vid BET-analysen för

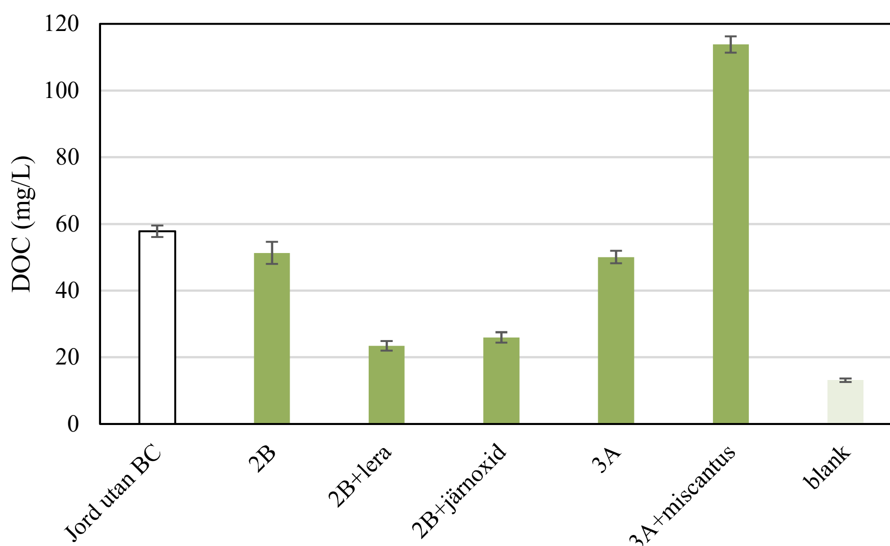
samtliga biokol utom 3A+miscanthus indikerade mycket hög porositet; (Tabell 3.1). Det går därför inte att utesluta att modifiering av 2B med järnoxid kan ha ökat den specifika ytan hos själva biokolet, eller hos materialet som helhet, i förhållande till ytan hos biokol 2B.



Figur 4.6 Koncentration av PAH (fritt löst) i lakvatten från obehandlad jord samt försöken med biokol 2B och förädlat biokol 2B med lera respektive järnoxid. Staplar i grafer är medelvärden (n=3), felstaplar är standardavvikelsen (n=3).

4.4.3 Löst organiskt kol i lakvatten

Laktestet vi använt mäter enbart fritt löst koncentration av PAH och tar inte hänsyn till den koncentration av PAH som associerar till DOC i lakvattnet (Figur 3.1). PAH som kan transporteras med DOC kan utgöra en betydande andel av den totala mobila koncentrationen om det finns mycket DOC i vattnet. Samtransport med DOC har störst inverkan på transport av de PAH som i sig själva är relativt olösliga (PAH-H). För att får en indikation på om förädlingen av biokolen kan ha en effekt på spridningen av PAH kopplat till förekomst av DOC mättes koncentrationen DOC i samtliga lakvatten Figur 4.7.



Figur 4.7 Koncentrationen av löst organiskt kol (DOC) i lakvatten från jord utan och med inblandning av biokol, samt blanktest. Staplar visar medelvärden (n=3) och felstaplar visar standardavvikelsen (n=3).

Förädling med lera och järnoxid minskade koncentrationen av DOC till ca halva värdet av vad som erhöll i lakvatten från inblandning med oförädlat biokol 2B. Förädling med miscanthus ökade istället DOC koncentrationen till mer än det dubbla, vilket delvis var förväntat eftersom miscanthus innehåller organiskt kol som är betydligt mer lättlösligt än kolet som finns i biokolet.

Då PAH är oladdade (opolära) molekyler har pH teoretiskt ingen direkt effekt på fritt löst PAH i vatten, men en ökning av pH kan öka koncentrationen av DOC och på så sätt öka mobiliteten av PAH. Skillnaden i DOC som visas i Figur 4.7 kunde dock inte kopplas till någon skillnad i pH mellan lakvattnen; pH var i samtliga försök mellan 7,8 (±0,2) och 8,0 (±0,2).

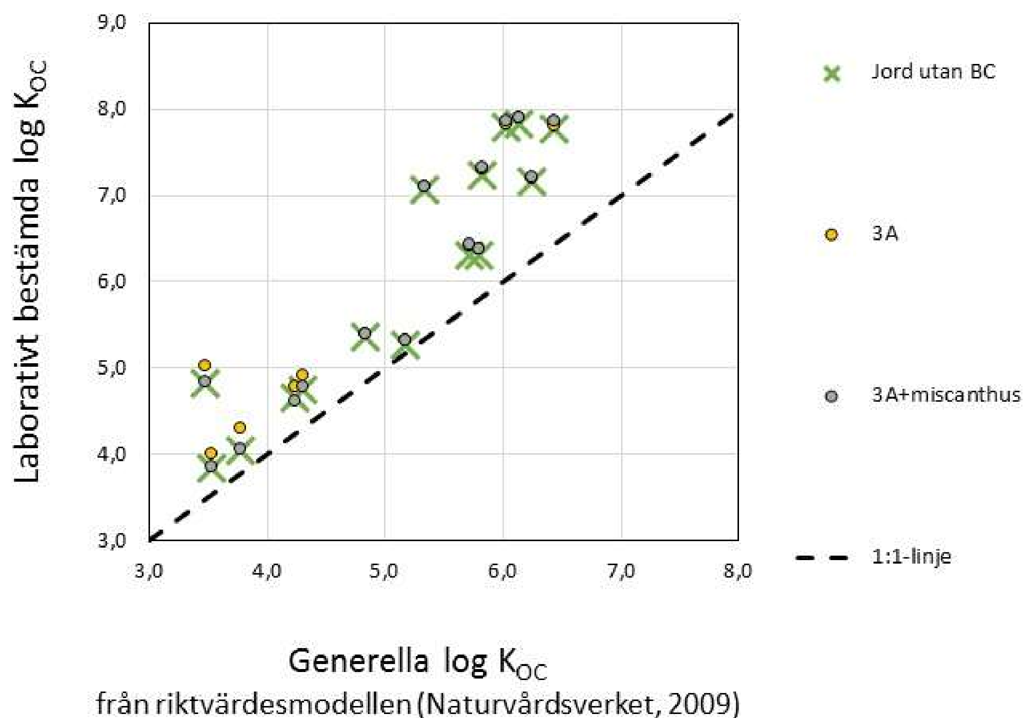
4.4.4 Fastläggningskapacitet (log K_{OC})

Fastläggningskapaciteten hos olika jordar kan beskrivas med K_{OC} som är fördelningen av ett organiskt ämne (tex en PAH) mellan organiskt kol i jorden och vattenfasen. K_{OC} är ämnesspecifik (den ökar generellt med ämnets hydrofobicitet) och platsspecifik (beror på kolets kvalitet) och kan variera stort. I det svenska Excel-verktyget för beräkning av riktvärden för förorenad mark används K_{OC} för att beräkna utlakning och spridning av organiska miljögifter (Naturvårdsverket, 2009). I modellen har generella K_{OC}-värden för de 16 PAH antagits. I Figur 4.8 och Figur 4.9 jämför vi våra beräknade log K_{OC}-värden mot dessa ”generella” värden. Ämnena är ordnade efter hydrofobicitet i dessa figurer, vilket gör att med ökat värde på x-axeln ökar ämnenas molekylvikt. De tre ämnen som ingår i PAH-L återfinns till exempel som de tre första grupperna av punkter (då de har låga log K_{OC}).

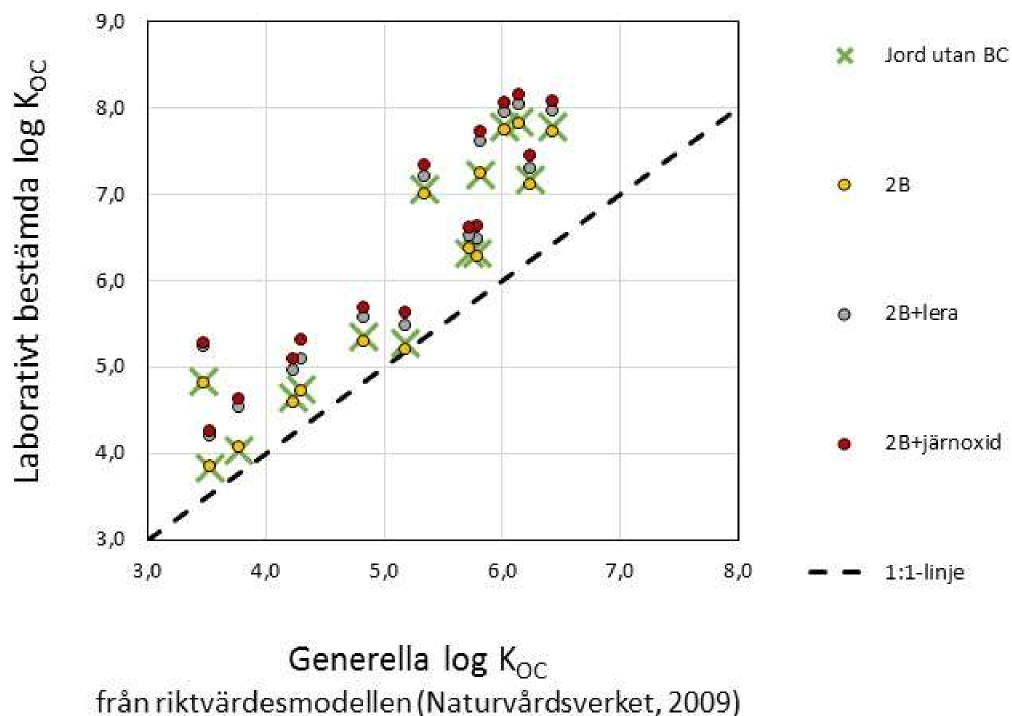
Som framgår av Figur 4.8 (och som redan konstaterats under avsnitt 4.4.1) hade förädling med miscanthus ingen ökad effekt på fastläggningen av PAH, men vad man mer kan se är

att den testade PAH-jorden i sig redan har en god fastläggningskapacitet (högre K_{OC}-värden) i jämförelse med de koefficienter som används för beräkning av generella riktvärden för förorenad mark (Naturvårdsverket, 2009).

Det organiska kolet som fanns i referensjorden Häradsudden består troligen av, förutom naturligt organiskt material, till en stor del av kol som har samma ursprung som de studerade föroreningarna tex stenkolstjära eller stenkol då massorna kommer från en gasverkstomt. Sådant antropogent kol är känt för att ha en hög fastläggningskapacitet för PAH (Arp et al., 2014; Bucheli and Gustafsson, 2000; Jonker and Koelmans, 2002).



Figur 4.8 Bestämda log K_{OC}-värden genom den här studien, för jord utan biokol samt i behandlingar med 3A och 3A+miscanthus, i relation till de generella värden som används i Naturvårdsverkets beräkningsverktyg för beräkning av riktvärden för förorenad mark (Naturvårdsverket, 2009); K_{OC} = fördelningskoefficienten mellan organiskt kol och vatten



Figur 4.9 Bestämda log K_{OC}-värden genom den här studien, för jord utan biokol samt i behandlingar med 2B, 2B-lera och 2B+järnoxid, i relation till de generella värden som används i Naturvårdsverkets beräkningsverktyg för beräkning av riktvärden för förorenad mark (Naturvårdsverket, 2009); K_{OC} = fördelningskoefficienten mellan organiskt kol och vatten.

Från Figur 4.9 ser vi att det oförädlade biokolet 2B hade likvärdig fastläggningskapacitet som den förorenade obehandlade jorden, medan de förädlade varianterna (2B+lera och 2B+järnoxid) har avsevärt högre fastläggningskapacitet; mellan 1,4 till 4,1 gånger högre K_{OC}-värden för de 16 studerade PAH för 2B+lera och mellan 1,8 till 6,1 gånger för 2B+järnoxid. Bäst resultat uppnåddes alltså genom förädlingen med järnoxid.

5. Slutsatser

5.1 Metaller

Någon generell ökad fastläggningskapacitet för metaller kunde inte påvisas hos något av de förädlade biokolen. Försöket med enbart biokol indikerar att lerbiokolet kan öka fastläggningen av Pb och Zn något vid pH högre än 6 jämfört med det obehandlade biokolet.

Tillsats av 3% biokol förädlat med miscanthus sänkte pH i lakvattnet med ca 0,4 pH enheter, vilket ledde till en ökning i löslighet av Cu, Pb, Ni, och Zn med 2,3, 2,5, 2,6 respektive 3,5 gånger i jämförelse med behandling med det oförädlat biokolet (baserat på kornskal).

Vi kan därför inte rekommendera förädling av träflisbaserat biokol med lera eller järnoxider enbart med syfte att förbättra metallfastläggningen och avråder från förädling av kornskalsbiokol med miscanthus.

5.2 PAH

Förädling av träflisbaserat biokol, genom tillsats av lera eller järnoxid, under mekaniska efterbehandlingsprocesser, verkar kunna höja produktens förmåga att binda organiska miljögifter.

De förädlade biokolens förmåga att fastlägga PAH (mätt som K_{OC}-värden) ökade upp till ca 4 gånger för de 16 studerade PAH då biokolet bearbetades mekaniskt i en cyklon under inblandning av lera (50%) och upp till 6 gånger då biokolet genomgick bearbetning i en extruder under inblandning av järnoxid (50%) och en liten andel miscanthus (<1%).

Inblandning av 50 % miscanthus till kornskalsbaserat biokol i samma extruder gav dock inga förbättrade fastläggningsegenskaper, utan försämrade fastläggningen av PAH med låg- och medelmolekyl vikt, samt ökade risken för spridning av högmolekylära PAH genom att mer än dubbelt så höga koncentrationer av DOC lakade ut i dessa försök.

Vi drar därför slutsatsen att förädling av biokol med lera eller järnoxid skulle kunna skapa en produkt som är mer kraftfull för efterbehandling av jord som förorenats med PAH.

I jämförelse med obehandlat biokol reducerade de båda förädlade biokolen (2B+lera och 2B+järnoxid) utlakning av fritt löst (biotillgängligt) PAH med i genomsnitt ca 1,7 respektive 2,4 gånger. Samtidigt halverades koncentrationen av DOC i lakvattnet, vilket kan bidra till att minska spridningen av framför allt högmolekylära PAH som kan bli mobila då de associerar till, och transporteras med, DOC i markvatten.

Lägre koncentrationer av fritt löst PAH betyder att de biotillgängliga koncentrationerna av dessa miljögifter minskar, och att risken för att de ska orsaka en toxisk effekt hos en receptor (hos ett skyddsobjekt) minskar. En lägre koncentration av DOC i markvattnet i en biokolsbehandlad jord betyder en lägre spridningsrisk av PAH till exempelvis angränsande grund- och ytvatten.

Referenser

Arp, H.P.H., Lundstedt, S., Josefsson, S., Cornelissen, G., Enell, A., Allard, A.-S., Kleja, D.B., 2014. Native oxy-PAHs, N-PACs, and PAHs in historically contaminated soils from Sweden, Belgium, and France: Their soil-porewater partitioning behavior, bioaccumulation in Enchytraeus crypticus, and bioavailability. Environ. Sci. Technol. 48. https://doi.org/10.1021/es5034469

Bergknut, M., Sehlin, E., Lundstedt, S., Andersson, P.L., Haglund, P., Tysklind, M., 2007. Comparison of techniques for estimating PAH bioavailability: Uptake in Eisenia fetida, passive samplers and leaching using various solvents and additives. Environ. Pollut. 145, 154–160. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.03.052

Bucheli, T.D., Gustafsson, O., 2000. Quantification of the soot-water distribution coefficient of PAHs provides mechanistic basis for enhanced sorption observations. Environ. Sci. Technol. 34, 5144–5151.

Cachada, A., Pereira, R., da Silva, E.F., Duarte, A.C., 2014. The prediction of PAHs bioavailability in soils using chemical methods: State of the art and future challenges. Sci. Total Environ. 472, 463–480. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.11.038

EBC, 2012. European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar.’ European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. http://www.europeanbiochar. org/en/download. Version 8.2E of 19th April 2019, DOI: 10.13140/RG.2.1.4658.7043 [WWW Document]. URL http://www.european-biochar.org/en (accessed 7.13.19).

Elert, M., Eliaeson, K., Strandberg, J., Nilsson, S., Wadstein, E., Enell, A., Berggren Kleja, D., Gustafsson, J.P., 2008. Föroreningsspridning -Tillämpning och utvärdering av metoder. Rapport 5835, Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering. Naturvårdsverket.

Enell, A., Lundstedt, S., Arp, H.P.H., Josefsson, S., Cornelissen, G., Wik, O., Berggren Kleja, D., 2016. Combining Leaching and Passive Sampling to Measure the Mobility and Distribution between Porewater, DOC, and Colloids of Native Oxy-PAHs, N-PACs, and PAHs in Historically Contaminated Soil. Environ. Sci. Technol. 50. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02774

Gomez-Eyles, J.L., Jonker, M.T.O., Hodson, M.E., Collins, C.D., 2012. Passive samplers provide a better prediction of PAH bioaccumulation in earthworms and plant roots than exhaustive, mild solvent, and cyclodextrin extractions. Environ. Sci. Technol. 46, 962–969. https://doi.org/10.1021/es203499m

Groenenberg, J.E., Lofts, S., 2014. The use of assemblage models to describe trace element partitioning, speciation, and fate: A review. Environ. Toxicol. Chem. 33, 2181–2196. https://doi.org/10.1002/etc.2642

Gustafsson, J.P., 2013. Visual MINTEQ 3.1, http://vminteq.lwr.kth.se/.

Gustafsson, J.P., 2001. Modeling the Acid–Base Properties and Metal Complexation of Humic Substances with the Stockholm Humic Model. J. Colloid Interface Sci. 244,

102–112. https://doi.org/10.1006/JCIS.2001.7871

Gustafsson, J.P., Van Schaik, J.W.J., 2003. Cation binding in a mor layer: batch experiments and modelling. Eur. J. Soil Sci. 54, 295–310. https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2003.00526.x

Gustafsson, N., Nilsson, E., 2019. Rekommendationer inför fältstudie av biokol som åtgärdsteknik - vilket biokol är bäst? Linköping.

Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., 2006. On the relationship between charge distribution, surface hydration, and the structure of the interface of metal hydroxides. J. Colloid Interface Sci. 301, 1–18. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2006.05.008

Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., 1996. A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. J. Colloid Interface Sci. 179, 488–508. https://doi.org/10.1006/JCIS.1996.0242

Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., 2002. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment mechanistic considerations. Environ. Sci. Technol. 36, 3725–3734.

Jonker, M.T.O. provtagare/Gomez-E. pd., van der Heijden, S.A., Kreitinger, J.P., Hawthorne, S.B., 2007. Predicting PAH Bioaccumulation and Toxicity in Earthworms Exposed to Manufactured Gas Plant Soils with Solid-Phase Microextraction. Environ. Sci. Technol. 41, 7472–7478. https://doi.org/10.1021/es070404s

Josefsson, S., Arp, H.P.H., Kleja, D.B., Enell, A., Lundstedt, S., 2015. Determination of polyoxymethylene (POM) – water partition coefficients for oxy-PAHs and PAHs. Chemosphere 119, 1268–1274. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.102

McBratney, A., Field, D.J., Koch, A., 2014. The dimensions of soil security. Geoderma 213, 203–213. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.08.013

Naturvårdsverket, 2016. Hantering av massor i infrastrukturprojekt, Vägledning avfall i anläggningsarbeten.

Naturvårdsverket, 2009. Riktvärden för förorenad mark, modellbeskrivning och vägledning. Rapport 5976.

Oleszczuk, P., Zielińska, A., Cornelissen, G., 2014. Stabilization of sewage sludge by different biochars towards reducing freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content. Bioresour. Technol. 156, 139–145. https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.01.003

Sjöstedt, C., Löv, Å., Olivecrona, Z., Boye, K., Kleja, D.B., 2018. Improved geochemical modeling of lead solubility in contaminated soils by considering colloidal fractions and solid phase EXAFS speciation. Appl. Geochemistry 92, 110–120. https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2018.01.014

Tiberg, C., Enell, A., Back, P.-E., Kleja, D.B., 2019. Fördjupad markekologisk riskbedömning - Skönsmon 2:12, fd Kubikenborgs sågverk och Sundsvalls fönsterfabrik. Linköping 2019-03-04.

Tiberg, C., Sjöstedt, C., Persson, I., Gustafsson, J.P., 2013. Phosphate effects on copper(II) and lead(II) sorption to ferrihydrite. Geochim. Cosmochim. Acta 120, 140–157. https://doi.org/10.1016/J.GCA.2013.06.012

van der Wal, L., Jager, T., Fleuren, R.H.L.J., Barendregt, A., Sinnige, T.L., van Gestel, C.A.M., Hermens, J.L.M., 2004. Solid-Phase Microextraction To Predict Bioavailability and Accumulation of Organic Micropollutants in Terrestrial Organisms after Exposure to a Field-Contaminated Soil. Environ. Sci. Technol. 38, 4842–4848. https://doi.org/10.1021/es035318g

Bilagor

Bilaga 1. EBC-analyser

Se separat pdf-fil med resultat och bilagor från:

1. Report number : AR-19-FR-001724-01
2. Report number : AR-19-FR-015610-01

utfärdade av Eurofins Umwelt Ost GmbH, Lindenstraße 11, Gewerbegebiet Freiberg Ost, D-09627, Bobritzsch-Hilbersdorf.

Bilaga 2. Metodbeskrivningar

1.1 Analys av PAH i jord

1.1.1 Princip

Extraktion av PAH ur jord med trycksatt vätske-extraktion
För att identifiera och kvantifiera polyaromatiska kolväten (PAH) i jord behöver PAH först extraheras ur jorden. För bestämning av PAH i jordprover användes trycksatt vätskeextraktion med n-hexan/diklormetan (PLE™, fluid management systems, Inc.) och incellrening (basisk silikagel). Det är en effektiv extraktionsmetod där PAH extraheras ur jordprovet vid hög temperatur under högt tryck. Både tid och lösningsmedelsåtgång kan reduceras kraftigt jämfört med traditionella extraktions- och uppreningsmetoder då metoden är mycket effektiv och extrakten inte behöver upprenas efter extraktionen (Richter m fl., 1996).

Identifiering och kvantifiering av PAH i jord med GC-MS
Identifiering och kvantifiering av 16 polyaromatiska kolväten (PAH16) med gaskromatografi/masspektrometri (GC/MS). Med hjälp av gaskromatografi separeras de olika PAH-föreningarna baserat på flyktighet och hur snabbt de vandrar genom en kapillärkolonn. Gaskromatografen är kopplad till en masspektrometer, med vilken föroreningarna kan identifieras. Resultaten räknas sedan om till koncentrationer i det jordprov PAH extraherats från.

1.1.2 Provberedning och provhantering

Provet som inkom till SGI Miljölab siktades genom en 2mm sikt och homogeniserades noggrant innan det delades ned i representativa delprover som förvarades i bruna glasburkar i kyl fram till extraktion. Varje prov omrördes noga med sked innan 2-4 g jord togs ut till extraktion. Vatteninnehåll (upphettning till 105°C i 24 timmar) bestämdes också för jorden.

1.1.3 Utförande

Extraktion av PAH ur jord med trycksatt vätske-extraktion
Jord (2-4 g/prov) homogeniserades med vattenfritt natriumsulfat (1:5). Extraktionsceller av rostfritt stål (44 ml) fylldes med 4 g basgjord silikagel i botten följt av den homogeniserade jorden och ett lager av natriumsulfat (Larsson m fl., 2017). Extraktionerna utfördes med n-hexan/diklormetan (9:1, v/v) i två statiska cykler vid 120° C och 12 MPa. Varje cykel var 10 minuter lång. Efter extraktionerna indunstades extrakten i en rullindunstare och fördes över till GC-vialer. Internstandard (IS) innehållande deuterium-inmärkta PAH16 tillsattes till varje extrakt (500 ng). Extrakten dunstades in ytterligare under kvävgas i 500 µl toluen. För att kunna beräkna eventuella förluster av PAH tillsattes recovery standard (RS) innehållande deuterium-inmärkt perylen (500 ng). Samtliga extrakt förvarades i frys fram till analys.

Identifiering och kvantifiering av PAH i jord med GC-MS
Analys av PAH i jord utfördes med en Agilent 7890A-gaskromatograf kopplad till en 5975C masspektrometer (GC/MS) (Larsson m fl., 2018). Extraktet (1 µl) injicerades i gaskromatografen (”splitless-mode”). Olika PAH separerades med hjälp av en kapillärkolonn (30 m × 0,25 mm, 0,15 µm filmtjocklek, Select PAH; Agilent Technologies). Temperaturprogrammet för GC-ugnen startade vid 70°C och ökade 8°C/ min till 205°C (hålls i 2 min), 8°C/min till 250°C, 3°C/min till 270°C (2 min), 9°C/min till 279 °C, 1°C/min till 280°C (hålls i 3 min), och sedan 5°C/min till 325°C där temperaturen hölls i 5 min. Identifiering och beräkning av koncentration av olika PAH i extrakten gjordes med hjälp av en kvantifieringslösning innehållande PAH16 inklusive internstandard (IS) för PAH16 och recoverystandard (RS).

Referenser

Richter BE, Jones BA, Ezzell JL, Porter NL, Avdalovic N, Pohl C (1996) Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation. Anal Chem 68:1033–1039. doi:10.1021/ac9508199

Larsson M, Lam M.M, van Hees P, Giesy, J. P. & Engwall, M. (2018). Occurrence and leachability of polycyclic aromatic compounds in contaminated soils: Chemical and bioanalytical characterization. Science of the Total Environment, 622-623, 1476-1484.

1.2 Porvattenkoncentration av “fria” PAH, POM-metoden

1.2.1 Princip

Jämviktning med POM-membran
Den fritt lösta porvattenkoncentrationen av PAH undersöks med hjälp av POM-metoden (Arp et al., 2014; Josefsson et al., 2015). POM-metoden utförs som ett laktest (skaktest), men med en passiv provtagare, gjord av poly-oxy-metylen (POM).

Extraktion av PAH från POM-remsor
För att PAH ska kunna identifieras behöver de föras över till en vätskefas. PAH extraherades från POM-remsorna med aceton/hexan.

Analys av PAH i extrakt
Identifiering och kvantifiering av polyaromatiska kolväten (PAH) med gaskromatografi/masspektrometri (GC/MS). Med hjälp av gaskromatografi separeras de olika PAH-föreningarna baserat på flyktighet och hur snabbt de vandrar genom en kapillärkolonn. Gaskromatografen är kopplad till en masspektrometer, med vilken föroreningarna kan identifieras. Resultaten räknas sedan om till koncentrationer i det jordprov PAH extraherats från.

1.2.2 Provtagning och provhantering

PAH-förorenad jord provtogs, siktades till <2 mm och homogeniserades av SGI Miljölaboratorium. Biokol (obehandlade och modifierade) siktades till <4mm och homogeniserades innan 3% (viktsprocent) av respektive biokol blandades in till jorden. Jordprov och jord-biokolblandningarna förvarades kylt fram till jämviktning med POM-membran.

1.2.3 Genomförande

Jämviktning med POM-membran, extraktion av PAH ur POM-remsor och analys av PAH i extrakt utfördes enligt metoder beskrivna i Arp et al., (2014) och Josefsson et al., (2015).

Referenser

Arp, H.P.H. et al., 2014. Native oxy-PAHs, N-PACs, and PAHs in historically contaminated soils from Sweden, Belgium, and France: Their soil-porewater partitioning behavior, bioaccumulation in Enchytraeus crypticus, and bioavailability. *Environmental Science & Technology*, 48(19), pp. ??

Josefsson, S. et al., 2015. Determination of polyoxymethylene (POM) – water partition coefficients for oxy-PAHs and PAHs. *Chemosphere*, 119, pp.1268–1274.

Bilaga 3. Indata till den geokemiska modellen

Nedan redovisas indata som användes i den geokemiska modellen (utifrån Tabell 3.4) i huvudrapporten).

Tabell B1.1 Indata i den geokemiska modellen utifrån Tabell 3.4 (huvudrapporten). Halter uppmätta i lakvatten från skakförsök.

Prov	pH	Ca (mg/l)	Fe (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	Al (µg/l)	Ba (µg/l)	Cd (µg/l)	Co (µg/l)
Ref 1	7,615	270	0,002*	16	13,6	267	29,5	57,2	0,57	0,43
Ref 2	7,21	428	0,002*	18,5	17	295	7,2	74,9	2,58	0,67
Ref 3	6,672	619	0,002*	20,7	20,5	302	12,2	92,0	9,98	12,2
Ref 4	5,662	795	0,065	26,2	28	312	446	84,1	59,5	162
Ref 5	4,141	782	85,6	26,1	32,5	262	31600	76,2	92,2	204
Ref 6	3,698	877	251	28,8	46	269	91300	133	109	256

Prov	Co (µg/l)	Mn (ug/l)	Ni (ug/l)	DOC (mg/l)	SO4 (mg/l)	Cl (mg/l)	F (mg/l)	NO3 (mmol/l)**
Ref 1	0,43	70,2	9,67	2,61	586	6,05	0,7	10
Ref 2	0,67	497	67,5	2,70	525	5,46	0,485	15
Ref 3	12,2	5090	258	2,89	526	5,63	0,365	25
Ref 4	162	13700	719	2,62	439	5,49	0,448	40
Ref 5	204	16200	912	3,68	436	5,76	3,9	55
Ref 6	256	17800	1260	4,99	387	5,24	3,38	75

*Under detektionsgräns i lakvattnet. Anges som halva detektionsgränsen.

** Tillsatt NO_3 i skakförsök.



Statens geotekniska institut
581 93 Linköping

E-post: sgi@swedgeo.se
Växeln: 013–20 18 00